

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-147608

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月2日

(51) Int.Cl.⁶
 C 0 8 F 4/00
 2/44
 2/46
 G 0 3 F 7/028

識別記号

F I
 C 0 8 F 4/00
 2/44
 2/46
 G 0 3 F 7/028

A

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-272183

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月18日

(31) 優先権主張番号 特願平8-269307

(32) 優先日 平8 (1996) 9月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 高橋 榮治

千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達

株式会社機能製品研究所内

(74) 代理人 弁理士 東海 裕作

(54) 【発明の名称】 光触媒組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 カチオン重合性化合物と混合し、光、電子線、X線等の活性エネルギー線照射により、硬化が可能であり、330nmよりも長波長の光でも硬化することができ、顔料等の添加剤を含有する組成物においても効果的に光硬化することができる光触媒組成物を提供する。

【解決手段】 置換基として水酸基または置換されていてもよいアラルキルオキシ基、アルコキシ基を少なくとも一つ以上有する多環芳香族化合物及びカルバゾール誘導体からなる群から選ばれる化合物であり、かつ、330nmよりも長波長にUVスペクトル吸収をもつ少なくとも一種の化合物と、光カチオン重合触媒として作用するアリールオニウム塩化合物の少なくとも一種とを含有してなることを特徴とする光触媒組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】置換基として水酸基または置換されていてもよいアラルキルオキシ基、アルコキシ基を少なくとも一つ以上有する多環芳香族化合物及びカルバゾール誘導体からなる群から選ばれる化合物であり、かつ、330nmよりも長波長にUVスペクトル吸収をもつ少なくとも一種の化合物を含有してなることを特徴とする光触媒組成物。

【請求項2】置換基として水酸基または置換されていてもよいアラルキルオキシ基、アルコキシ基を少なくとも一つ以上有する多環芳香族化合物及びカルバゾール誘導体からなる群から選ばれる化合物であり、かつ、330nmよりも長波長にUVスペクトル吸収をもつ少なくとも一種の化合物と、光カチオン重合触媒として作用するジフェニルアルキルスルホニウム塩化合物、ジナフチルアルキルスルホニウム塩化合物、トリフェニルスルホニウム塩化合物、ジフェニルヨードニウム塩化合物、フェニルナフチルヨードニウム塩化合物、ジナフチルヨードニウム塩化合物から選ばれたアリールオニウム塩化合物の少なくとも一種とを含有してなることを特徴とする請求項1記載の光触媒組成物。

【請求項3】多環芳香族化合物が、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、クリセン誘導体またはフェナントレン誘導体である請求項1または2記載の光触媒組成物。

【請求項4】多環芳香族化合物が、9,10-ジアルコキシアントラセン誘導体または9,10-ジアラルキルオキシアントラセン誘導体である請求項2記載の光触媒組成物。

【請求項5】多環芳香族化合物が、1-ナフトール誘導体、2-ナフトール誘導体、1-アルコキシナフタレン誘導体、2-アルコキシナフタレン誘導体である請求項2記載の光触媒組成物。

【請求項6】9,10-ジアルコキシアントラセン誘導体のアルコキシ基が炭素数1～8のアルコキシである化合物または9,10-ジアラルキルオキシアントラセン誘導体のアラルキルオキシ基が炭素数7～8のアラルキルオキシである化合物を多環芳香族化合物として用いることを特徴とする請求項4記載の光触媒組成物。

【請求項7】多環芳香族化合物が、9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジベンジルアントラセンおよびそれらの誘導体から選ばれる一種以上である請求項6記載の光触媒組成物。

【請求項8】請求項6記載の光触媒組成物、カチオン重合性化合物、実用上光カチオン重合に使用可能な顔料からなる光硬化性組成物。

【請求項9】請求項8記載の顔料が酸化チタンである光硬化性組成物。

【請求項10】請求項8記載のカチオン重合性化合物

が、脂環型エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物またはオキセタン化合物である光硬化性組成物。

【請求項11】請求項5記載の光触媒組成物、カチオン重合性化合物からなる光硬化性組成物。

【請求項12】請求項11記載のカチオン重合性化合物が、脂環型エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物またはオキセタン化合物である光硬化性組成物。

【請求項13】請求項7または10記載の光硬化性組成物をガリウム含有ランプで光硬化する硬化方法。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、増感された光カチオン重合触媒組成物に関し、更に詳しくは、光硬化型カチオン重合性化合物のための光カチオン重合触媒組成物に関する。本発明の光触媒組成物は、カチオン重合性化合物と混合し、光、電子線、X線等の活性エネルギー線照射により、硬化することが可能であり、特に長波長感光に優れた特性を有するため、光硬化型の塗料、接着剤、インキおよびフォトレジスト、光造形用の感光性樹脂等へ好適に用いられる。

20 【0002】

【従来技術】本発明に使用できるアリールオニウム塩化合物の例として、特開昭50-151997号、特開昭50-158680号、特開昭50-151996号が知られており、光、電子線、X線等の放射線によりエポキシ化合物等のカチオン重合性化合物を硬化させる触媒として使用できることが記載されている。これらのアリールオニウム塩化合物は、紫外線硬化に有効とされる360nmよりも長波長にほとんど吸収をもっていないため、長波長のレーザー光を使用する光造形や顔料等の添加剤を使用する光硬化性組成物では、硬化性が著しく低下することが知られている。特に、アリールオニウム塩化合物のUV吸収と吸収が重なる酸化チタン等のホワイト顔料を多量に含有する光硬化性組成物では、問題が多い。この解決方法として増感剤の検討が行われ、フェノチアジン、アントラセン、ペリレン等の化合物が有効であると報告されている。しかし、これらの増感剤では、顔料等の添加剤を使用する光硬化性組成物の光硬化性は不十分である。

【0003】また、ジフェニルヨードニウム塩に代表されるアリールヨードニウム塩化合物では、その対アニオンがSbF₆およびB(C₆F₅)₄⁻アニオン以外の例えばPF₆のようなアニオンではクリア系の塗料に使用しても光硬化性が著しく悪いことが知られている。

40 【0004】

【発明が解決すべき課題】本発明は、これらの事情からみてなされたもので、対アニオンが例えばPF₆のようなアニオンを有するジフェニルヨードニウム塩に代表されるアリールヨードニウム塩化合物でも良好に硬化することが可能な光カチオン重合触媒組成物を提供すると共に、顔料等の添加剤を含む組成物であっても短時間で硬

化することが可能で、かつ優れた硬化物性を有する光カチオン硬化性組成物を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記目的を達成するため鋭意検討したところ、特定の増感剤を使用することで、上記課題を克服する光触媒組成物を見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、置換基として水酸基または置換されていてもよいアラルキルオキシ基、アルコキシ基を少なくとも一つ以上有する多環芳香族化合物及びカルバゾール誘導体からなる群から選ばれる化合物であり、かつ、330nmよりも長波長にUVスペクトル吸収をもつ少なくとも一種の化合物と、光カチオン重合触媒として作用するジフェニルアルキルスルホニウム塩化合物、ジナフチルアルキルスルホニウム塩化合物、トリフェニルスルホニウム塩化合物、ジフェニルヨードニウム塩化合物、フェニルナフチルヨードニウム塩化合物、ジナフチルヨードニウム塩化合物から選ばれたアリールオニウム塩化*

*化合物の少なくとも一種とを含有してなることを特徴とする光触媒組成物である。

【0007】本発明の、置換基として水酸基または置換されていてもよいアラルキルオキシ基、アルコキシ基を少なくとも一つ以上有する多環芳香族化合物及びカルバゾール誘導体からなる群から選ばれる化合物であり、かつ、330nmよりも長波長にUVスペクトル吸収をもつ化合物は、主として光カチオン重合触媒の増感剤として作用する。

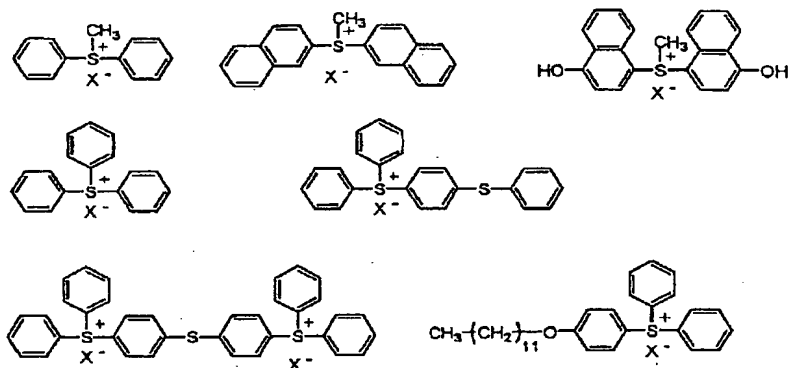
10 【0008】

【発明の実施の形態】本発明に使用できるアリールオニウム塩化合物としては、特開昭50-151997号、特開昭50-158680号、特開昭50-151996号等に記載されているものなどを例示することができ、特に、ジフェニルアルキルスルホニウム塩、ジナフチルアルキルスルホニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩、フェニルナフチルヨードニウム塩、ジナフチルヨードニウム塩化合物またはそれらの誘導体が好ましい。

【0009】対アニオンは非求核性のアニオンならばその種類に限定されることはない。スルホニウム塩化合物としては以下の物を例示することができる。式中Xはアニオン残基を表し、B(C₆F₅)、SbF₆、AsF₆、PF₆、BF₄などを例示することができる。

【0010】

【化1】



【0011】本発明の光触媒組成物と組み合わせると著しく増感効果があるのは特にジアリールヨードニウム塩化合物である。

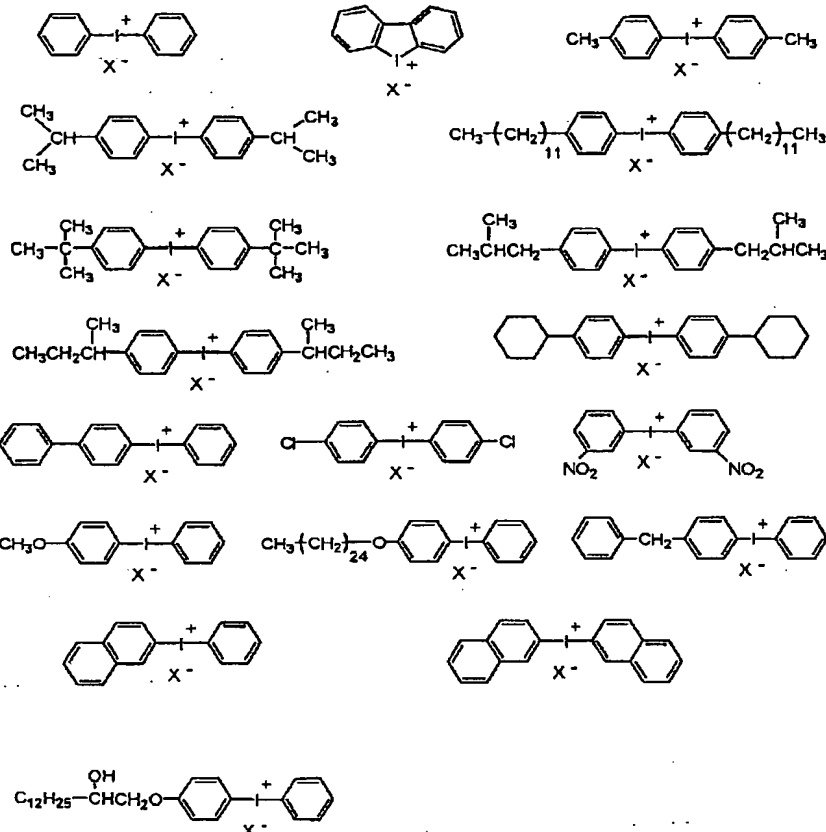
【0012】ジアリールヨードニウム塩化合物としては、ジフェニルヨードニウム塩、フェニルナフチルヨードニウム塩、ジナフチルヨードニウム塩化合物があげられ、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル

基、ヘキシル基、デシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、ベンゾイル基等のカルボニル基、フェニル基、ニトロ基等の置換基で置換されていてもよいフェニル基やナフチル基を有するものであり、非求核性の対アニオンとしては、B

5

(C₆F₅), SbF₆, AsF₆, PF₆, BF₄ などを例示することができる。

【0013】ジアリルヨードニウム塩化合物としては以下の物を例示することができる。式中Xはアニオン残基*



6

*を表し、B (C₆F₅), SbF₆, AsF₆, PF₆, BF₄ などを例示することができる。

【0014】

【化2】

【0015】本発明に使用される増感剤は、330 nm よりも長波長にUVスペクトル吸収をもつ化合物であり、置換基として水酸基、置換されていてもよいアラルキルオキシ基またはアルコキシ基を少なくとも一つ以上を有する多環芳香族化合物またはカルバゾール誘導体である。

【0016】多環芳香族化合物としては、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、クリセン誘導体、フェナントレン誘導体が好ましい。置換基であるアルコキシ基としては、炭素数1~18のものが好ましく、特に炭素数1~8のものが好ましい。アラルキルオキシ基としては、炭素数7~10のものが好ましく、特に炭素数7~8のベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基が好ましい。

【0017】本発明に使用できる増感剤を例示すると、カルバゾール、N-エチルカルバゾール、N-ビニルカルバゾール、N-フェニルカルバゾール等のカルバゾール誘導体、1-ナフトール、2-ナフトール、1-メトキシナフタレン、1-ステアリルオキシナフタレン、2-メトキシナフタレン、2-ドデシルオキシナフタレン、4

ーメトキシ-1-ナフトール、グリシジル-1-ナフトールエーテル、2-(2-ナフトキシ)エチルビニルエーテル、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジメトキシナフタレン、1,1'-チオビス(2-ナフトール)、1,1'-ビ-2-ナフトール、1,5-ナフチルジグリシジルエーテル、2,7-ジ(2-ビニルオキシエチル)ナフチルエーテル、4-メトキシ-1-ナフトール、ESN-175 (新日鉄化学社製のエポキシ樹脂) またはそのシリーズ、ナフトール誘導体とホルマリンとの縮合体等のナフタレン誘導体、9,10-ジメトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、2-tブチル-9,10-ジメトキシアントラセン、2,3-ジメチル-9,10-ジメトキシアントラセン、9-メトキシ-10-メチルアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジエトキシアントラセン、2-tブチル-9,10-ジエトキシアントラセン、2,3-ジメチル-9,10-ジエトキシアントラセン、9-エトキシ-10-メチルアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジ

ロボキシアントラセン、2-*t*ブチル-9,10-ジプロボキシアントラセン、2,3-ジメチル-9,10-ジプロボキシアントラセン、9-イソプロボキシ-10-メチルアントラセン、9,10-ジベンジルオキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジベンジルオキシアントラセン、2-*t*ブチル-9,10-ジベンジルオキシアントラセン、2,3-ジメチル-9,10-ジベンジルオキシアントラセン、9-ベンジルオキシ-10-メチルアントラセン、9,10-ジ- α -メチルベンジルオキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジ- α -メチルベンジルオキシアントラセン、2-*t*ブチル-9,10-ジ- α -メチルベンジルオキシアントラセン、2,3-ジメチル-9,10-ジ- α -メチルベンジルオキシアントラセン、9-(α -メチルベンジルオキシ)-10-メチルアントラセン、9,10-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)アントラセン、2-エチル-9,10-ジ(2-カルボキシエトキシ)アントラセン等のアントラセン誘導体、1,4-ジメトキシクリセン、1,4-ジエトキシクリセン、1,4-ジプロボキシクリセン、1,4-ジベンジルオキシクリセン、1,4-ジ- α -メチルベンジルオキシクリセン等のクリセン誘導体、9-ヒドロキシフェナントレン、9,10-ジメトキシフェナントレン、9,10-ジエトキシフェナントレン等のフェナントレン誘導体などを挙げることができる。これら誘導体の中でも、特に炭素数1~4のアルキル基を置換基として有していても良い9,10-ジアルコキシアントラセン誘導体が好ましく、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基が好ましい。

【0018】本発明に使用されるカチオン重合性化合物は、一般に知られているカチオン重合性基を有するモノマー、オリゴマーやポリマーであれば何ら制限されることなく使用可能であり、例えば、下記のようなものが例示される。

【0019】(a) ビニル化合物として、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン等のスチレン化合物、メチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、2-フェノキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル、2-アセトキシエチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル化合物、アリルビニルエーテル、2-メタクリロイルオキシエチルビニルエーテル、2-アクリロイルオキシエチルビニルエーテル等のアルケニルビニルエーテル化合物、フェニルビニルエーテル、*p*-メトキシフェニルビニルエーテル等のアリールビニルエーテル化合物、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルピロリドン等のカチオン重合性窒素含有化合物、ブタンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサジオ

ールジビニルエーテル、1,4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキノンジビニルエーテル、サゾルシノールジビニルエーテル等の多官能ビニル化合物が挙げられる。

【0020】(b) エポキシ化合物として、フェニルグリシジルエーテル、*p*-*t*-*e*-*r*-*t*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、1,2-ブチレンオキサイド、1,3-ブタジエンモノオキサイド、1,2-ドデシレンオキサイド、エピクロロヒドリン、1,2-エポキシデカン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、3-メタクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-アクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3-ビニルシクロヘキセンオキサイド等の単官能のモノマー、1,1,3-テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(3,4-エポキシシクロヘキシル)カルボキシレート、ジ(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、*o*-, *m*-, *p*-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、多価アルコールのポリグリシジルエーテル等の多官能エポキシ化合物が挙げられる。

【0021】(c) ビシクロオルソエステル化合物として、1-フェニル-4-エチル-2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2]オクタン、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2,6,7-トリオキサビシクロ[2,2,2]オクタン等の化合物が挙げられる。

【0022】(d) スピロオルソカーボネート化合物として、1,5,7,11-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、3,9-ジベンジル-1,5,7,11-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、1,4,6-トリオキサスピロ[4,4]ノナン、2-メチル-1,4,6-トリオキサスピロ[4,4]ノナン、1,4,6-トリオキサスピロ[4,5]デカン等の化合物が挙げられる。

【0023】(e) オキセタン化合物として、3,3-ジメチルオキセタン、3,3-ビス(クロロメチル)オキセタン、2-ヒドロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、レゾルシノールビス(3-メチル-3-オキセタニルエチル)エーテル、*m*-キシリレンビス(3-エチル-3-オキセタニルエチルエーテル)等の化合物が挙げられる。

【0024】これらは、単独もしくは2種以上を併用して用いても差し支えない。

【0025】本発明において、アリールオニウム塩化合

物と増感剤との配合割合は、任意に設定できるが、重量比でアリールオニウム塩化合物1に対して、増感剤0.1～10、好ましくは0.3～5である。このアリールオニウム塩化合物に対する増感剤の割合が少ないと、増感効果が低下し、過剰であると硬化物の特性が低下する。但し、増感剤がESN-175（新日鉄化学社製のエポキシ樹脂）や2-（2-ナフトキシ）エチルビニルエーテルのようにエポキシ基やビニルエーテル基等の反応性基を有するものは、この限りではない。

【0026】本発明において、アリールオニウム塩化合物と増感剤との配合の組合せとしては、アリールオニウム塩化合物がスルホニウム塩化合物の場合は、増感剤として9,10-ジアルコキシアントラセン誘導体が好ましい。一方、アリールオニウム塩化合物がヨードニウム塩化合物の場合は、クリア系の配合物にはカルバゾール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシナフタレン誘導体、フェナントレン誘導体が好ましく、顔料系の配合物には、9,10-ジアルコキシアントラセン誘導体が好ましい。

【0027】本発明の触媒組成物を使用した硬化性組成物は、光により容易に硬化することができる。光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、クセノンランプ、カーボンアーク灯等が用いられる。また、半導体レーザー、アルゴンレーザー、He-Cdレーザー等のレーザー光を用い

*
表-1

アリールオニウム塩化合物	増感剤	ベルトコンベア速度 (m/分)	光硬化性テスト I
4,4'-タータ-ブチルジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート	N-エチルカルバゾール	80	○
	1-メトキシ-4-ナフトール	80	○
	1-ナフトール	80	○
	2-メトキシナフタレン	80	○
	9,10-ジメトキシフェナントレン	80	○
	ESN-175	80	○
	使用せず	20	×

【0032】実施例2（光硬化性テストII（顔料系））

UVR-6110（UCC社製脂環型エポキシ）100部と酸化チタン（石原産業社製CR-58）100部に、純分としてアリールオニウム塩化合物3部と増感剤1部を混合し、配合物を調製した。この配合物を、ブリキ板に厚さ5μmになるように塗布し、下記の条件で光硬化させた。この時、配合物の内部まで硬化したものは○印、硬化しなかったものには×印で表-2に示した。

ることができる。特に、厚膜硬化や酸化チタンのような顔料含有の光硬化性組成物に使用する際は、ガリウム入りメタルハライドランプが好適に用いられる。

【0028】本発明の触媒組成物を使用した硬化性組成物は、α線、β線、γ線、中性子線、X線、加速電子線のような電離性放射線によっても容易に硬化することができる。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明は以下のもののみに限定されるものではない。

【0030】実施例1（光硬化性テストI（クリア系））

UVR-6110（UCC社製脂環型エポキシ）100部に、純分としてアリールオニウム塩化合物1部と増感剤1部を混合し、配合物を調製した。この配合物を、ブリキ板に厚さ5μmになるように塗布し、下記の条件で光硬化させた。この時、硬化膜にタックがなかったものは○印、タックがあったものには×印で表-1に示した。

UV照射機器：ベルトコンベア式UV照射機器（アイグラフィックス社製）

ランプ：集光型80W高圧水銀灯1灯

照射距離：10cm（焦点距離）

【0031】

【表1】

UV照射機器：ベルトコンベア式UV照射機器（アイグラフィックス社製）

ランプ：集光型160Wガリウム入りメタルハライドランプ1灯

照射距離：10cm（焦点距離）

ベルトコンベア速度：30m/分

【0033】

【表2】

表-2

トリフェニルサルホン塩化合物	増感剤	光硬化性テスト II
UVI 6990 (UCC社製)	2-エチル -9,10-ジメチルアントラセン アントラセン フェニチアジン なし	○ × × ×
S, S', S', S' -テトラフェニル -S, S' -(4, 4' -チオジフェニ ル) ジスルホニウム = ビスヘキ サフルオロホスホネート	2-エチル -9,10-ジメチルアントラセン アントラセン フェニチアジン なし	○ × × ×
4, 4' -ビ-ter-ブチル ジフェニルヨードニウム = ヘキサフ ルオロホスホネート	2-エチル -9,10-ジメチルアントラセン アントラセン フェニチアジン なし	○ × × ×

【0034】

【発明の効果】本発明の光触媒組成物は、カチオン重合性化合物と混合し、光、電子線、X線等の活性エネルギー線照射により、硬化が可能である。更に、トリフェニルサルホン塩化合物やジフェニルヨードニウム塩化合物には吸収領域がないかまたは極めて吸収が小さい3

30nmよりも長波長の光でも硬化することができるため、クリア系組成物では硬化速度が著しく加速されたり、顔料等の添加剤を含有する組成物においても効果的に光硬化することができる。従って、光硬化型の塗料、接着剤、インキおよびフォトレジスト、光造形用の感光性樹脂等へ好適に用いることができる。

20